

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-277154
(43)Date of publication of application : 26.10.1993

(51)Int.Cl. A61J 1/10
A61L 31/00

(21)Application number : 04-106132 (71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD
(22)Date of filing : 31.03.1992 (72)Inventor : MATSUMOTO JUNICHI
MAEZAWA HIROSHI

(54) TRANSFUSION BAG FOR MEDICAL TREATMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the transfusion bag for medical treatment consisting of a resin which has high thermal stability in spite of non-addition of a stabilizer thereto and has excellent heat sealability, flow property and liquid resistance.
CONSTITUTION: The transfusion bag for medical treatment is formed of a film provided with at least a cyclic olefin copolymer layer having an α -olefin unit and a cyclic olefin unit and having $\leq 70^\circ$ C glass transition temp. (Tg) on the innermost layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.11.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3212679

[Date of registration] 19.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The medical-application infusion solution bag characterized by having a repeat unit originating in an alpha olefin, and a repeat unit originating in an annular olefin, and coming at least to form a inner layer with the annular olefin system copolymer whose glass transition temperature (Tg) is 70 degrees C or less.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] When this invention is further explained in full detail about the infusion solution bag used in order to fill up with and seal a medical-application infusion solution, it relates to the medical-application infusion solution bag using resin excellent in thermal stability, acidity or alkalinity-proof, and heat-sealing nature.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, what consists of comparatively flexible soft polyvinylchloride resin or ethylene-vinylacetate copolymer resin as a medical-application infusion solution bag is used abundantly. At the time of intravenous drip, since these infusion solution bags were closed systems with an unnecessary aeration needle, they had the advantage that there was no contamination by the open air, but since the infusion solution bag of soft polyvinylchloride resin contained additives, such as a plasticizer and a stabilizer, it needed to prevent the elution, and since the infusion solution bag of ethylene-vinylacetate copolymer resin was inferior to thermal resistance, it had the problem that it was necessary to construct a bridge.

[0003] On the other hand, the attempt which is going to solve the above-mentioned trouble is also made by using by the monolayer, or carrying out the laminating of the polyolefine system resin, such as straight chain-like low density polyethylene and polypropylene, and using it (JP,61-135664,A). However, heat deterioration happened and these polyolefine system resin, especially polypropylene had the problem that a fluidity fell, when it was used without adding additives, such as an antioxidant and a heat-resistant stabilizer, in order to use it effectively in the medical field.

Moreover, these polyolefine system resin was not what can fully be satisfied also in respect of heat-sealing nature, such as heat-sealing reinforcement and heat-sealing temperature.

[0004] Even if this invention was not made in view of the above-mentioned situation and does not add a stabilizer, its thermal stability is high and it aims at offering the medical-application infusion solution bag which consists of resin excellent in heat-sealing nature, a melting fluidity, acidity or alkalinity-proof, and resiliency.

[0005]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly, when a medical-application infusion solution bag is formed using the annular olefin system copolymer of the specific structure of having a specific glass transition temperature (Tg), this invention persons do the knowledge of the ability to satisfy the above-mentioned demand, and came to make this invention.

[0006] That is, this invention has a repeat unit originating in an alpha olefin, and a repeat unit originating in an annular olefin, and offers the medical-application infusion solution bag characterized by coming at least to form a inner layer with the annular olefin system copolymer whose glass transition temperature (Tg) is 70 degrees C or less.

[0007] Hereafter, lessons is taken from this invention and it explains in more detail. The medical-application infusion solution bag of this invention forms a inner layer at least with the annular olefin system copolymer which has an alpha olefin unit and an annular olefin unit. Here, as the above-mentioned alpha olefin, although not necessarily limited, it is the following general formula [X], for example.

[Formula 1]

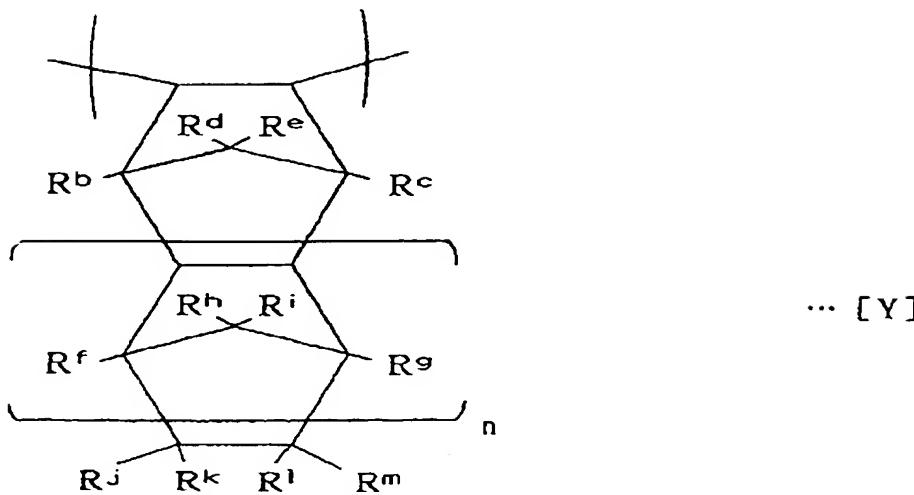


(— Ra shows a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 among a formula [X].) — what gives the repeat unit expressed is mentioned.

[0008] In the repeat unit shown by the above-mentioned general formula [X], Ra shows the hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20. Here, specifically, a methyl group, an ethyl group, an isopropyl group, n-propyl group, an isobutyl radical, n-butyl, n-hexyl group, n-octyl radical, n-octadecyl radical, etc. can be mentioned as a hydrocarbon group of carbon numbers 1-20. Moreover, as an example of an alpha olefin of giving the repeat unit shown by the general formula [X], ethylene, a propylene, 1-butene, a 3-methyl-1-butene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-ray KOSEN, etc. can be mentioned, for example.

[0009] Moreover, as said annular olefin, although not necessarily limited, it is the following general formula [Y], for example.

[Formula 2]



(Rb-Rm shows the substituent containing a hydrogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 or a halogen atom, an oxygen atom, or a nitrogen atom among a formula [Y], respectively, and n shows zero or more integers.) Rj, Rk and Rl, or Rm may form a ring mutually. Moreover, even if Rb-Rm is mutually the same respectively, it may differ. What gives the repeat unit expressed is mentioned.

[0010] In the repeat unit expressed with the above-mentioned general formula [Y], Rb-Rm shows the substituent which contains a hydrogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 or a halogen atom, an oxygen atom, or a nitrogen atom, respectively. As a hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 here specifically For example, the alkyl group of the carbon numbers 1-20, such as a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, t-butyl, and a hexyl group, The aryl group, alkyl aryl radical, or arylated alkyl radical of the carbon numbers 6-20, such as a phenyl group, a tolyl group, and benzyl, The alkenyl radical of the carbon numbers 2-20, such as an alkylidene radical of the carbon numbers 1-20, such as a methylidyne radical, an ethylidene radical, and a propylidene radical, a vinyl group, and an allyl group, etc. can be mentioned. However, Rb, Rc, Rf, and Rg remove an alkylidene radical. In addition, when Rd, Re, or Rh-Rm is an alkylidene radical, the carbon atom which it has combined does not have other substituents.

[0011] Moreover, the halogenation alkyl group of the carbon numbers 1-20, such as halogen radicals, such as a fluorine, chlorine, a bromine, and iodine, a chloro methyl group, a bromomethyl radical, and a chloro ethyl group, etc. can specifically as a substituent containing a halogen atom be mentioned. The alkoxy carbonyl group of the carbon numbers 1-20, such as an alkoxy group of the carbon numbers 1-20, such as a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, and a phenoxy group, a methoxycarbonyl group, and an ethoxycarbonyl radical, etc. can specifically as a substituent containing an oxygen atom be mentioned. Alkylamino radicals, cyano groups, etc. of carbon numbers 1-20, such as a dimethylamino radical and a diethylamino radical, can specifically as a substituent containing a nitrogen atom be mentioned.

[0012] As an example of an annular olefin of giving the repeat unit shown by the general formula [Y] For example, norbornene, 5-methyl norbornene, 5-ethyl norbornene, 5-propyl norbornene, 5, 6-dimethyl norbornene, 1-methyl norbornene, 7-methyl norbornene, 5 and 5, 6-trimethyl norbornene, 5-phenyl norbornene, 5-benzyl norbornene, 5-ethylidene norbornene, 5-vinyl norbornene, 1, 4, 5, 8-dimethano - 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, 2-methyl - 1, 4, 5, 8-dimethano - 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, 2-ethyl - 1, 4, 5, 8-dimethano - 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, 2, 3-dimethyl - 1, 4, 5, 8-dimethano - 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, 2-hexyl - 1, 4, 5, 8-dimethano - 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, 2-ethylidene - 1, 4, 5, 8-dimethano - 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, 2-fluoro - 1, 4, 5, 8-dimethano - 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, 1, 5-dimethyl - 1, 4, 5, 8-dimethano - 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, 2-cyclohexyl - 1, 4, 5, 8-dimethano - 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, 2, 3-dichloro - 1, 4, 5, 8-dimethano - 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, 2-isobutyl - 1, 4, 5, 8-dimethano - 1, 2, 3, 4,a [4], 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene, 1, a 2-dihydronicyclopentadiene, 5-chloro norbornene, 5 and 5-dichloro norbornene, 5-fluoro norbornene, 5 and 5, 6-trifluoro-6-trifluoromethyl norbornene, 5-chloro methyl norbornene, 5-methoxy norbornene, 5, 6-dicarboxyl norbornene ANHAIDO rate, 5-dimethylamino norbornene, 5-cyano norbornene, etc. can be mentioned. Especially in these, norbornene or its derivative is desirable.

[0013] Fundamentally, although the annular olefin system copolymer used by this invention comes to copolymerize an alpha olefin and an annular olefin which were mentioned above, it is the range which does not spoil the purpose of this invention, and the partial saturation monomer component other than these indispensable 2 components in which other copolymerization is possible may be used for it if needed. As a partial saturation monomer by which copolymerization may be carried out to such arbitration, specifically ** What is not previously used among the above mentioned alpha olefin components, ** What is not previously used among the above mentioned annular olefin components, ** Monocycle olefins, such as chain-like dienes, such as annular diene [, such as a dicyclopentadiene and norbornadiene,], ** butadiene, isoprene, 1, and 5-hexadiene, ** cyclopentene, and a cyclo heptene, are mentioned.

[0014] The content [x] of an alpha olefin unit and the content [y] of [y] of an annular olefin unit are [[x] / 20 - 0.1 mol % and that [x] is / [x] / as opposed to / especially / 82 - 99.5 mol % / [y] / 15 - two mol % to 85 - 98 mol % also in / 18 - 0.5 mols / in % for [y]] desirable [the annular olefin system copolymer used by this invention] to 80 - 99.9-mol %. When the content [x] of an alpha olefin unit is less than [80 mol %], the glass transition temperature (Tg) of a copolymer and a modulus of elasticity in tension may become high, and the elastic recovery nature of an infusion solution bag, shock resistance, resiliency, etc. may become inadequate. On the other hand, when the content [y] of an annular olefin unit is

less than [0.1 mol %], the crystallinity of a copolymer may become high and the introductory effectiveness of annular olefin components, such as transparency and elastic recovery nature, may become inadequate.

[0015] As an annular olefin system copolymer used by this invention, an alpha olefin unit and an annular olefin unit are the copolymers of the parenchyma top line arranged in the shape of a straight chain, and it is desirable that it is what does not have the gel structure of cross linkage. When a copolymer dissolves completely into a 135-degree C decalin, it can check not having the gel structure of cross linkage.

[0016] Moreover, as for the annular olefin system copolymer used by this invention, it is desirable that the limiting viscosity [eta] measured in the 135-degree C decalin is 0.01 – 20 dl/g. When limiting viscosity [eta] is less than 0.01 dl/g, reinforcement may fall remarkably, and a moldability may get remarkably bad when 20 dl/g is exceeded. More desirable limiting viscosity [eta] is 0.05 – 10 dl/g.

[0017] Although especially the molecular weight of the annular olefin system copolymer used by this invention is not restricted, for the weight average molecular weight Mw measured with gel permeation chromatography (GPC) [polyethylene conversion], 1,000–2,000,000 especially 5,000–1,000,000, and number average molecular weight Mn are 500–1,000,000, especially 2,000–800,000, and its molecular weight distribution (Mw/Mn) are [1.3–4, and that it is especially 1.4–3] desirable. When a molecular weight distribution (Mw/Mn) becomes larger than 4, the content of a low-molecular-weight object may increase and it may become the cause of stickiness of an infusion solution bag.

[0018] The annular olefin system copolymer used by this invention requires that glass transition temperature (Tg) should be 70 degrees C or less. If such a copolymer is used, especially, it will be few, there will be no fear of elution, and needlessness or the infusion solution bag excellent in thermal stability and acidity or alkalinity-proof will be obtained for addition of a stabilizer. –50–50 degrees C (Tg) especially of more desirable glass transition temperature are –30–30 degrees C. In this case, by changing the class of monomer, and a presentation, the annular olefin system copolymer used by this invention can control glass transition temperature (Tg) to arbitration, and can change glass transition temperature (Tg) into arbitration according to the application made into the purpose, the temperature used.

[0019] Moreover, as for the annular olefin system copolymer used by this invention, it is desirable that the degree of crystallinity measured with the X-ray diffraction method is 0 – 40%. When degree of crystallinity exceeds 40%, elastic recovery nature and transparency may fall. Especially more desirable degree of crystallinity is 0 – 25% 0 to 30%.

[0020] As for the annular olefin system copolymer used by this invention, it is desirable for moduli of elasticity in tension to be less than two 3,000 kg/cm. When moduli of elasticity in tension are two or more 3,000 kg/cm, the shock resistance of an infusion solution bag may become inadequate. A more desirable modulus of elasticity in tension is 50 – 2,000 kg/cm2.

[0021] As for the annular olefin system copolymer used by this invention, it is desirable that the rate of elastic recovery is 20% or more. When the rate of elastic recovery is less than 20%, the configuration of an infusion solution bag may collapse according to external force, or thickness may become thin partially and reinforcement may fall. Especially the more desirable rate of elastic recovery is 40% or more 30% or more. In addition, the rate of elastic recovery is a part for speed-of-testing/of 62mm using an autograph, and is the value which was shrunk suddenly, without having lengthened the 50mm (L0) piece of measurement 150%, and making it rebound after maintaining a condition as it is for 5 minutes, tension and, measured the die length (L1) of the sheet during a clamp after 1 minute, and was calculated by the following formula between a width of 6mm, and a clamp.

Rate (%) of elastic recovery = $[1 - (L1 - L0) / L0] \times 100$

[0022] As for the annular olefin system copolymer used by this invention, it is desirable that the broadcloth fusion peak by DSC (temperature up measurement) is in less than 90 degrees C. A copolymer which has a sharp fusion peak by DSC (temperature up measurement) in 90 degrees C or more may have large presentation distribution of the copolymer of an annular olefin and an alpha olefin, and the elastic recovery nature of an infusion solution bag may become inadequate. In addition, as for the broadcloth fusion peak by DSC (temperature up measurement), it is more desirable that it is in the range of 10–85 degrees C. In DSC (temperature up measurement), if the melting point (fusion peak) of an olefin system copolymer is not seen by Sharp but is one of the things of low crystallinity especially, on the Measuring condition level of usual polyethylene, a peak hardly comes out of it. Moreover, as for the annular olefin system copolymer used by this invention, in the crystallization peak by DSC (temperature fall measurement), it is desirable that it is what has one or more comparatively small subpeaks in the elevated-temperature side of the Main peak. According to the description of the thermal property mentioned above, while being able to acquire the physical properties of said infusion solution bag, it is stabilized that the molding-temperature range becomes large etc. and can fabricate an infusion solution bag.

[0023] You may be the copolymer which consists only of what has the physical properties of the range mentioned above as an annular olefin system copolymer used by this invention, and a part of copolymer which has the physical properties outside the above-mentioned range may be contained. In the case of the latter, the whole physical-properties value should just be included in the above-mentioned range.

[0024] Although there is no limitation in the manufacture approach of the annular olefin system copolymer used by this invention, it can manufacture efficiently by performing copolymerization of an alpha olefin and an annular olefin using the catalyst which uses as a principal component the catalyst which uses the following compound (A) and (B) as a principal component or the following compound (A), (B), and (C).

(A) The compound (C) organoaluminium compound which reacts with the transition-metals (compound B) transition-metals compound, and forms the complex of ionicity [0025] In this case, the transition-metals compound which contains the transition metals belonging to the IVB group of the periodic table, VB group, a VIB group, a VIIIB group, and a VIII group as the above-mentioned transition-metals compound (A) can be used. As the above-mentioned transition metals, titanium, a zirconium, a hafnium, chromium, manganese, nickel, palladium, platinum, etc. are desirable, and, specifically, a zirconium, a hafnium, titanium, nickel, and palladium are desirable especially.

[0026] As such a transition-metals compound (A), although various things are mentioned The compound which contains the transition metals of an IVB group and a VIII group especially, the transition metals chosen from the IVB group of the periodic table especially. Namely, the compound containing titanium (Ti), a zirconium (Zr), or a hafnium (Hf) can be used

suitably. The compounds especially shown by the following general formula (I), (II), the cyclopentadienyl compounds that are shown, these derivatives, or the following general formula (IV), or these derivatives are suitable.

CpM1R1aR2bR3c — (I)

Cp2M1R1aR2b — (II)

(Cp-Ae-Cp) M1R1aR2b — (III)

M1R1aR2bR3cR4d — (IV)

[0027] M1 shows Ti, Zr, or Hf atom among a [(I) – (IV) type, and Cp shows annular unsaturated hydrocarbon radicals, such as a cyclopentadienyl group, a substituent cyclopentadienyl group, an indenyl group, a permutation indenyl group, a tetrahydro indenyl group, a permutation tetrahydro indenyl group, a fluorenyl group, or a permutation fluorenyl group, or a chain-like unsaturated hydrocarbon radical. R1, R2, and R3 and R4 show ligands, such as a ligand of sigma bond nature, a chelated ligand, and a Lewis base, respectively. As a ligand of sigma bond nature Concretely A hydrogen atom, an oxygen atom, a halogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1–20, the alkoxy group of carbon numbers 1–20, the aryl group of carbon numbers 6–20, an alkyl aryl radical or an arylated alkyl radical, the acyloxy radical of carbon numbers 1–20, an allyl group, a permutation allyl group, The substituent containing a silicon atom etc. can be illustrated and an acetylacetone radical, a permutation acetylacetone radical, etc. can be illustrated as a chelated ligand. A shows bridge formation by covalent bond. a, b, c, and d show the integer of 0–4, and e shows the integer of 0–6, respectively. R1, R2, and R3 and R4 — the — two or more may join together mutually and it may form the ring. When Above Cp has a substituent, the substituent concerned has the desirable alkyl group of carbon numbers 1–20. (II) In a formula and (III) a formula, two Cp(s) may be the same and may differ mutually.]

[0028] As a substituent cyclopentadienyl group in an above (I) – (III) type, a methylcyclopentadienyl radical, an ethylcyclopentadienyl radical, an isopropyl cyclopentadienyl group, 1, 2-dimethylcyclopentadienyl radical, a tetramethylcyclopentadienyl radical, 1, 3-dimethylcyclopentadienyl radical, 1 and 2, 3-trimethylcyclopentadienyl radical, 1 and 2, 4-trimethylcyclopentadienyl radical, a pentamethylcyclopentadienyl group, a trimethylsilylcyclopentadienyl radical, etc. are mentioned, for example. moreover, as an example of R1–R4 in an above (I) – (IV) type For example As a halogen atom, as an alkyl group of a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and the iodine atom; carbon numbers 1–20 A methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an iso-propyl group, n-butyl, an octyl radical, a 2-ethylhexyl radical; as an alkoxy group of carbon numbers 1–20 A methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, a butoxy radical, a phenoxy group; as the aryl group, alkyl aryl radical, or arylated alkyl radical of carbon numbers 6–20 A phenyl group, a tolyl group, a xylyl group, benzyl; as an acyloxy radical of carbon numbers 1–20 As a substituent containing a silicon atom, as a trimethylsilyl radical and a methyl group (trimethylsilyl):Lewis base Heptadecyl carboxyloxy group; Ether, such as wood ether, diethylether, and a tetrahydrofuran, Ester, such as thioether, such as tetrahydrothiophene, and ethyl benzoate Amines, such as a nitril [, such as an acetonitrile and a benzonitrile,], trimethylamine, triethylamine, tributylamine, N,N-dimethylaniline, pyridine, 2, and 2'-bipyridine and a phenanthroline, Phosphines, such as a triethyl phosphine and triphenyl phosphine; as chain-like unsaturated hydrocarbon Ethylene, a butadiene, 1-pentene, an isoprene, pentadiene, 1-hexenes, and these derivatives; as annular unsaturated hydrocarbon Benzene, toluene, a xylene, cycloheptatriene, cyclo-octadiene, cyclooctatriene, cyclo-octatriene, these derivatives, etc. are mentioned. Moreover, as bridge formation by the covalent bond of A in the above-mentioned (III) formula, methylene bridge formation, dimethyl methylene bridge formation, ethylene bridge formation, 1, and 1'-cyclo hexylene bridge formation, dimethyl silylene bridge formation, a dimethylgermirene crosslinking, dimethyl SUTANIREN bridge formation, etc. are mentioned, for example.

[0029] As such a compound, the compound which permuted the following and the zirconium of these compounds with titanium or a hafnium is mentioned.

(I) The compound (pentamethylcyclopentadienyl) trimethyl zirconium of a formula, A triphenyl zirconium, (Pentamethylcyclopentadienyl) (pentamethylcyclopentadienyl)tribenzylzirconium, A TORIKURORO zirconium, a trimethoxy (pentamethylcyclopentadienyl) zirconium, (Pentamethylcyclopentadienyl) A trimethyl zirconium, a triphenyl (cyclopentadienyl) zirconium, (Cyclopentadienyl) (cyclopentadienyl)tribenzylzirconium, a TORIKURORO (cyclopentadienyl) zirconium, A trimethoxy zirconium, a dimethyl (cyclopentadienyl) (methoxy) zirconium, (Cyclopentadienyl) A trimethyl zirconium, a triphenyl (methylcyclopentadienyl) zirconium, (Methylcyclopentadienyl) (methylcyclopentadienyl) tribenzylzirconium, a TORIKURORO (methylcyclopentadienyl) zirconium, A dimethyl (methoxy) zirconium, (Methylcyclopentadienyl) A TORIKURORO zirconium, a TORIKURORO (trimethylcyclopentadienyl) zirconium, (Dimethylcyclopentadienyl) (Trimethylsilylcyclopentadienyl) A trimethyl zirconium, a TORIKURORO (tetramethylcyclopentadienyl) zirconium, [0030] (II) The compound screw (cyclopentadienyl) dimethyl zirconium of a formula, A screw (cyclopentadienyl) diphenyl zirconium, a screw (cyclopentadienyl) diethyl zirconium, A screw (cyclopentadienyl) dibenzyl zirconium, a screw (cyclopentadienyl) dimethoxy zirconium, A screw (cyclopentadienyl) dichloro zirconium, a screw (cyclopentadienyl) dihydrido zirconium, A screw (cyclopentadienyl) monochloro mono-hydride zirconium, A screw (methylcyclopentadienyl) dimethyl zirconium, a screw (methylcyclopentadienyl) dichloro zirconium, A screw (methylcyclopentadienyl) dibenzyl zirconium, a screw (pentamethylcyclopentadienyl) dimethyl zirconium, A screw (pentamethylcyclopentadienyl) dichloro zirconium, A screw (pentamethylcyclopentadienyl) dibenzyl zirconium, A screw (pentamethylcyclopentadienyl) chloro methyl zirconium, a screw (pentamethylcyclopentadienyl) hydride methyl zirconium, a dichloro (pentamethylcyclopentadienyl (cyclopentadienyl)) zirconium, [0031] The compound ethylene screw (indenyl) dimethyl zirconium of a formula, (III) An ethylene screw (indenyl) dichloro zirconium, an ethylene screw (tetrahydro indenyl) dimethyl zirconium, An ethylene screw (tetrahydro indenyl) dichloro zirconium, a dimethyl silylene screw (cyclopentadienyl) dimethyl zirconium, A dimethyl silylene screw (cyclopentadienyl) dichloro zirconium, An isopropylidene (cyclopentadienyl) (9-fluorenyl) dichloro zirconium, A [phenyl (methyl) methylene] (9-fluorenyl) (cyclopentadienyl) dimethyl zirconium, A diphenylmethylene (cyclopentadienyl) (9-fluorenyl) dimethyl zirconium, An ethylene (9-fluorenyl) (cyclopentadienyl) dimethyl zirconium, A cyclohexylidene (9-fluorenyl) (cyclopentadienyl) dimethyl zirconium, A cyclo pen dust DIN (9-fluorenyl) (cyclopentadienyl) dimethyl zirconium, A cyclo butylidene (9-fluorenyl) (cyclopentadienyl) dimethyl zirconium, A dimethyl silylene (9-fluorenyl) (cyclopentadienyl) dimethyl zirconium, A dimethyl silylene screw (2, 3, 5-trimethylcyclopentadienyl) dichloro zirconium, A dimethyl silylene screw (2, 3,

5-trimethylcyclopentadienyl) dimethyl zirconium, a dimethyl silylene SUBISU (indenyl) dichloro zirconium [0032] A zirconium compound with one sort of alkyl groups, such as a compound which the compound of the aforementioned (IV) formula was mentioned, for example, transposed the following compounds or these zirconiums to a hafnium and titanium as an example of compounds other than the cyclopentadienyl compound shown by the above-mentioned general formula (I), (II), and (III), an alkoxy group, and a halogen atom, or two sorts or more, a hafnium compound, and a titanium compound are mentioned. A tetramethyl zirconium, a tetra-benzyl zirconium, a tetramethoxy zirconium, a tetra-ethoxy zirconium, tetra-butoxyzirconium, a tetra-chloro zirconium, a tetrabromo zirconium, a butoxy TORIKURORO zirconium, a dibutoxy dichloro zirconium, a screw (2, 5-G t-butyl phenoxy) dimethyl zirconium, a screw (2, 5-G t-butyl phenoxy) dichloro zirconium, a zirconium screw (acetylacetone), [0033] moreover, as a transition-metals compound containing a VB-VIII group's transition metals There is especially no limit. As an example of a chromium compound For example, tetramethyl chromium, Tetrapod (t-butoxy) chromium, screw (cyclopentadienyl) chromium, Hydride tricarbonyl (cyclopentadienyl) chromium, hexa carbonyl (cyclopentadienyl) chromium, Screw (benzene) chromium, tricarbonyl tris (phosphonic acid triphenyl) chromium, tris (allyl compound) chromium, triphenyl tris (tetrahydrofuran) chromium, chromium tris (acetylacetone), etc. are mentioned.

[0034] As an example of a manganese compound, tricarbonyl (cyclopentadienyl) manganese, PENTA carbonylmethyl manganese, screw (cyclopentadienyl) manganese, a manganese screw (acetylacetone), etc. are mentioned, for example.

[0035] As an example of a nickel compound, for example Dicarbonyl screw (triphenyl phosphine) nickel, Dibromobis (triphenyl phosphine) nickel, a dinitrogen screw (screw (tri-cyclohexyl phosphine) nickel), Chloro hydride screw (tri-cyclohexyl phosphine) nickel, chloro (phenyl) screw (triphenyl phosphine) nickel, Dimethyl screw (trimethyl phosphine) nickel, diethyl (2 and 2'-bipyridyl) nickel, Screw (allyl compound) nickel, screw (cyclopentadienyl) nickel, Screw (methylcyclopentadienyl) nickel, screw (pentamethylcyclopentadienyl) nickel, Allyl compound (cyclopentadienyl) nickel, nickel (cyclo-octadiene (cyclopentadienyl)) tetrafluoroborate, Screw (cyclo-octadiene) nickel, nickel bisacetylacetone, Allyl compound nickel chloride, tetrakis (triphenylphosphine) nickel, A nickel chloride, nickel (C6H5) {OC(C6H5) CH=P (C6H5)2}, [P(C6H5) 3], nickel (C6H5) [OC(C6H5) C(SO3Na) =P(C6H5) 2], [P(C6H5) 3], etc. are mentioned.

[0036] As an example of a palladium compound, for example Dichlorobis (benzonitrile) palladium, Carbonyl tris (triphenyl phosphine) palladium, dichlorobis (triethyl phosphine) palladium, Screw (iso cyanidation t-butyl) palladium, a palladium screw (acetylacetone), Dichloro (tetra-phenyl cyclobutadiene) palladium, dichloro (1, 5-cyclo-octadiene) palladium, Allyl compound (cyclopentadienyl) palladium, screw (allyl compound) palladium, Allyl compound (1, 5-cyclo-octadiene) palladium tetrafluoroborate, palladium (1 (acetylacetone), 5-cyclo-octadiene) tetrafluoroborate, tetrakis (acetonitrile) palladium 2 tetrafluoroborate, etc. are mentioned.

[0037] Next, although anything can be used if it is the compound which reacts with a transition-metals compound (A) and forms the complex of ionicity as a compound (B), the compound with which a cation and two or more radicals consist of an anion combined with the element, especially the coordination complex compound with which a cation and two or more radicals consist of an anion combined with the element can be used suitably. As a compound with which such a cation and two or more radicals consist of an anion combined with the element, the compound shown by the following formula (V) or (VI) can be used suitably.

([L1-R7] k+) p([M3Z1Z2 —Zn] (n-m)-) q — (V)

([L2] k+) p([M4Z1Z2 —Zn] (n-m)-) q — (VI)

(However, L2 is M5, R8R9M6, R10C3, or R11M6)

[0038] The inside of [(V) and the (VI) type, the element with which a Lewis base, and M3 and M4 are chosen for L1 from VB group, the VIIB group, the VIIIB group, the VIII group, IB group, the IIB group, the IIIA group, IVA group, and VA group of the periodic table, respectively, The element preferably chosen from an IIIA group, an IVA group, and VA group, the element with which M5 and M6 are chosen from the IIIB group, the IVB group, VB group, the VIIB group, the VIII group, IA group, IB group, the IIA group, IIB group, and VIIA group of the periodic table, respectively, Z1-Zn A ***** hydrogen atom, a dialkylamino radical, the alkoxy group of carbon numbers 1-20, the aryloxy group of carbon numbers 6-20, the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, an alkyl aryl radical, an arylated alkyl radical, the halogenation hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, the acyloxy radical, the organic metalloid radical, or halogen atom of carbon numbers 1-20 — being shown — Z1-Zn — the — two or more may join together mutually and it may form the ring. R7 shows a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, an alkyl aryl radical, or an arylated alkyl radical, and, as for a cyclopentadienyl group, a substituent cyclopentadienyl group, an indenyl group or a fluorenyl group, and R10, R8 and R9 show the alkyl group, the aryl group, the alkyl aryl radical, or arylated alkyl **** of carbon numbers 1-20, respectively. R11 shows large annular ligands, such as a tetra-phenyl porphyrin and a phthalocyanine. For m, the integer of 1-7 and n are [the integer of 1-7 and p of the integer of 2-8 and k] one or more integers and q=(pxk)/(n-m) in the ionic valence of [L1-R7] and [L2] at the valence of M3 and M4.]

[0039] As an example of the above-mentioned Lewis base Ammonia, monomethylamine, an aniline, dimethylamine, diethylamine, N-methylaniline, a diphenylamine, a trimethylamine, triethylamine, tree n butylamine, N,N-dimethylaniline, a methyl diphenylamine, a pyridine, p-promo-N, N-dimethylaniline, p-nitro -Amines, such as N and N-dimethylaniline, Phosphoretted hydrogen, such as triethyl phosphoretted hydrogen, triphenylphosphine, and diphenyl phosphoretted hydrogen Ester, such as thioether, such as ether, such as wood ether, diethylether, a tetrahydrofuran, and dioxane, a diethyl thioether, and tetrahydrothiophene, and ethyl BENZOTO, is mentioned. as the example of M3 and M4 — B, aluminum, Si, P, As, Sb, etc. — as B or an example of P and M5, Mn, Fe, Co, nickel, Zn, etc. are preferably mentioned as Li, Na, Ag, Cu, Br, I, and I3 grade and an example of M6.

[0040] Z1 — Zn As an example, for example As a dialkylamino radical, as a dimethylamino radical and an ARUKOSHIKI radical of the diethylamino radical; carbon numbers 1-20 A methoxy group, an ethoxy radical, an n-butoxy radical; as an aryloxy group of carbon numbers 6-20 A phenoxy group, 2, 6-dimethyl phenoxy group, a naphthoxy radical; as an alkyl group of carbon numbers 1-20 A methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an iso-propyl group, n-butyl, n-octyl radical, a 2-ethylhexyl radical; as the aryl group, alkyl aryl radical, or arylated alkyl radical of carbon numbers 6-20 A

phenyl group, p-tolyl group, benzyl, a 4-tertiary-buthylphenyl radical, 2, 6-dimethylphenyl radical, 3, 5-dimethylphenyl radical, 2, 4-dimethylphenyl radical, 2, 3-dimethylphenyl radical; as a halogenation hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 p-fluoro phenyl group, 3, a 5-difluoro phenyl group, a pentachlorophenyl group, 3 and 4, 5-trifluoro phenyl group, a pentafluorophenyl radical, 3, 5-JI (trifluoromethyl) phenyl group; as a halogen atom F, Cl, Br, I; a 5 methyl antimony radical, a trimethylsilyl radical, a trimethyl gel mill radical, a diphenyl arsine radical, a dicyclohexyl antimony radical, and a diphenyl boron radical are mentioned as an organic metalloid radical. What was mentioned previously, and the same thing are mentioned as an example of R7 and R10. As an example of the substituent cyclopentadienyl group of R8 and R9, what was permuted by alkyl groups, such as a methylcyclopentadienyl radical, a butylcyclopentadienyl radical, and a pentamethylcyclopentadienyl group, is mentioned. Here, the number of alkyl groups with which alkyl groups are 1-6, and the carbon number was permuted can usually be chosen for the integer of 1-5. In (V) and (VI)-type compound, that M3 and whose M4 are boron is desirable.

[0041] Specifically, the following can be especially used suitably in (V) and (VI)-type compound.

(V) Compound tetra-phenyl triethyl borate ammonium of a formula, tetra-phenyl boric acid Tori (n-butyl) ammonium, Tetra-phenyl boric acid trimethylammonium, tetra-phenyl boric acid tetraethylammonium, Tetra-phenyl methyl borate Tori (n-butyl) ammonium, tetra-phenyl boric acid benzoRUTORI (n-butyl) ammonium, Tetra-phenyl boric acid dimethyl diphenyl ammonium, tetra-phenyl methyl borate triphenyl ammonium, Tetra-phenyl trimethyl borate anilinium, tetra-phenyl methyl borate pyridinium, Tetra-phenyl boric acid benzyl pyridinium, tetra-phenyl methyl borate (2-cyano pyridinium), tetra-phenyl trimethyl borate sulfonium, tetra-phenyl boric acid benzyl dimethyl sulfonium, [0042] Tetrakis (pentafluorophenyl) triethyl borate ammonium, Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid Tori (n-butyl) ammonium, Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid triphenyl ammonium, Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid tetrabutylammonium, Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid (tetraethylammonium), Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid (MECHIRUTORI (n-butyl) ammonium), Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid (benzoRUTORI (n-butyl) ammonium), Tetrakis (pentafluorophenyl) methyl borate diphenyl ammonium, Tetrakis (pentafluorophenyl) methyl borate triphenyl ammonium, Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid dimethyl diphenyl ammonium, Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid anilinium, tetrakis (pentafluorophenyl) methyl borate anilinium, Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid dimethyl anilinium, Tetrakis (pentafluorophenyl) trimethyl borate anilinium, tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid dimethyl (m-nitro anilinium), tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid dimethyl (p-BUROMO anilinium), [0043] Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid pyridinium, tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid (p-cyano pyridinium), Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid (N-methyl pyridinium), Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid (N-benzyl pyridinium), Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid (O-cyano-N-methyl pyridinium), Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid (p-cyano-N-methyl pyridinium), Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid (p-cyano-N-benzyl pyridinium), Tetrakis (pentafluorophenyl) trimethyl borate sulfonium, Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid benzyl dimethyl sulfonium, Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid tetra-phenyl phosphonium, Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid triphenyl phosphonium, tetrakis (3, 5-difluoromethyl phenyl) boric acid dimethyl anilinium, hexafluoro arsenic acid triethyl ammonium, [0044] (VI) Compound tetra-phenyl boric acid ferro SENIUMU of a formula, tetra-phenyl boric acid silver, Tetra-phenyl boric acid trityl, tetra-phenyl boric acid (tetra-phenyl porphyrin manganese), Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid ferro SENIUMU, tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid (1 and 1'-dimethyl ferro SENIUMU), Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid decamethyl ferro SENIUMU, Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid acetyl ferro SENIUMU, Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid formyl ferro SENIUMU, Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid cyano ferro SENIUMU, Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid silver, tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid trityl, A tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid lithium, tetrakis (pentafluorophenyl) sodium borate, Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid (tetra-phenyl porphyrin manganese), Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid (tetra-phenyl porphyrin iron chloride), Tetrakis (pentafluorophenyl) boric acid (tetra-phenyl porphyrin zinc), silver tetrafluoborate, silver hexafluoroarsenate, hexafluoro antimonate acid silver, [0045] Moreover, compounds other than (V) and the (VI) type, for example, Tori (pentafluorophenyl) boron, Tori (3, 5-JI (trifluoromethyl) phenyl) boron, triphenyl boron, etc. are usable.

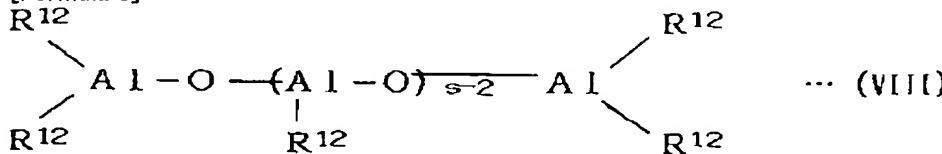
[0046] (C) As an organoaluminium compound which is a component, the following general formula (VII) or (VIII) the thing shown by (IX) is mentioned.

R12rAlQ3-r — (VII)

R12 — carbon numbers 1-20 — hydrocarbon groups, such as an alkyl group of 1-12, an alkenyl radical, an aryl group, and an arylated alkyl radical, and Q show the alkoxy group or halogen atom of a hydrogen atom and carbon numbers 1-20 preferably. r is the thing of the range of $1 \leq r \leq 3$. Specifically as a compound of a formula (VII), trimethylaluminum, triethylaluminum, triisopropyl aluminum, triisobutylaluminum, dimethyl aluminum chloride, a diethylaluminum chloride, methyl aluminum dichloride, ethyl aluminum dichloride, a dimethyl aluminum fluoride, a diisobutyl aluminum hydride, a diethyl aluminum hydride, ethylaluminum sesquichloride, etc. are mentioned.

[0047]

[Formula 3]



(R12 shows the same thing as a formula (VII).) s — polymerization degree — being shown — usually — 3-50 — it is 7-40 preferably. Chain-like aluminoxane shown.

[0048]

[Formula 4]



(R12 shows the same thing as a formula (VII).) moreover, s — polymerization degree — being shown — the desirable repeat number of unit — 3-50 — it is 7-40 preferably. Annular alkyl aluminoxane which has the repeat unit shown. A desirable compound of a (VII)-(IX) type is a with a carbon numbers of three or more alkyl group, the alkyl group content aluminium compound which has at least one or more branching alkyl groups especially, or aluminoxane. Especially a desirable thing is triisobutylaluminum or with a polymerization degree of seven or more aluminoxane. High activity can be acquired when this triisobutylaluminum, with a polymerization degree of seven or more aluminoxane, or such mixture are used. Moreover, insoluble denaturation aluminoxane is also suitably used for the usual solvent which denaturalized the aluminoxane shown by the (VIII)-(IX) formula with the compound with active hydrogen, such as water.

[0049] What is necessary is for there to be especially no limitation in the means, and just to make it react to it according to a well-known approach, although the method of contacting alkylaluminum and condensing agents, such as water, is mentioned as a manufacturing method of said aluminoxane. For example, there is an approach to which dissolve ** organoaluminium compound in the organic solvent, add the organoaluminium compound at the beginning at the time of the approach of contacting this in water, and ** polymerization, make trialkylaluminium react to the approach and ** tetra-ARUKIRUJI aluminoxane to which the water of crystallization contained in the approach of adding water behind, ** metal salt, etc. and the water of adsorption to an inorganic substance or the organic substance are made to react with an organoaluminium compound, and water is made to react further.

[0050] The catalyst used for manufacture of this invention olefin system copolymer uses the above (A) and the (B) component or (A), (B), and the (C) component as a principal component. In this case, although the service condition of the (A) component and the (B) component is not limited, it is desirable 1:0.01-1:100 and to set the ratio (mole ratio) of a (A) component:(B) component to 1:1-1:5 especially also in 1:0.5-1:10. Moreover, as for service temperature, it is desirable to consider as the range of -100-250 degrees C, and a pressure and time amount can be set as arbitration.

[0051] Moreover, the 5-1,000 mols of the amount of the (C) component used are 0-2,000 mols usually 10-500 mols especially preferably to one mol of (A) components. (C) If a component is used, improvement in polymerization activity can be aimed at, but an organoaluminium compound remains [so much] in a polymer and is not desirable if many [not much].

[0052] There is no limit in the use mode of a catalyst component, for example, the (A) component and the (B) component are contacted beforehand, or a contact product may be used further, separating and washing it, and you may use it, making it contact within a polymerization system. Moreover, the (C) component may be beforehand contacted to the contact product of the (A) component, the (B) component or the (A) component, and the (B) component, and may be used. Contact may be contacted beforehand and may be contacted within a polymerization system. Furthermore, a catalyst component can be beforehand added to a monomer and a polymerization solvent, or can also be added in a polymerization system. In addition, a catalyst component can be supported to inorganic or organic support as occasion demands, and can also be used.

[0053] As for the operating rate of a catalyst to a reaction raw material, it is desirable 1-109, and that a raw material monomer / the above-mentioned (A) component (mole ratio), or a raw material monomer / the above-mentioned (B) component (mole ratio) is set especially to 100-107.

[0054] As a polymerization method, which approaches, such as a bulk polymerization, solution polymerization, a suspension polymerization, and a vapor phase polymerization, may be used. Moreover, a batch method or a continuous magnetization method may be used. When using a polymerization solvent, halogenated hydrocarbon, such as aliphatic hydrocarbon, such as alicyclic hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, a xylene, and ethylbenzene, a cyclopentane, a cyclohexane, and a methylcyclohexane, a pentane, a hexane, a heptane, and an octane, chloroform, and dichloromethane, etc. can be used. These solvents may use one sort independently and may combine two or more sorts of things. Moreover, monomers, such as an alpha olefin, may be used as a solvent.

[0055] It is desirable to make -100-250 degrees C especially of polymerization temperature into -50-200 degrees C about polymerization conditions. polymerization time amount — usually — 1 minute - 10 hours and reaction pressure -- ordinary pressure -100 kg/cm²G — it is ordinary pressure -50kg/cm²G preferably. As the accommodation approach of the molecular weight of a copolymer, it can be based on selection of the amount of each catalyst component used, or polymerization temperature, and a pan at the polymerization reaction under hydrogen existence.

[0056] The infusion solution bag of this invention consists of a film which formed the innermost layer at least in said annular olefin system copolymer layer excellent in chemical resistance, thermal stability, etc. In this case, the above-mentioned annular olefin system copolymer layer can be formed by the bridge formation object by the alpha olefin and annular olefin diene copolymer which copolymerized dienes, such as mixture of the alpha olefin and the annular olefine copolymer or this, and annular diene which consist of a ** alpha olefin and an annular olefin, and ** annular diene, heat bridge formation of the ** above-mentioned ** and **, radiation-induced crosslinking, etc. ** When a bridge formation object is used, the thermal resistance of an annular olefin system copolymer layer improves. ** As a cross linking agent used for bridge formation of a bridge formation object, organic peroxide, a diazo compound, etc. which are usually used are mentioned. Specifically, they are benzoyl peroxide, JIKUMIRU peroxide, G tert-butyl peroxide, tert-butyl cumyl peroxide, tert-butyl hydro peroxide, cumene hydro peroxide, azobisisobutyronitril, etc. The amount of the cross linking agent used is 0.03 - 1 % of the weight preferably 0.01% of the weight or more to a copolymer.

[0057] Moreover, the monolayer film which a limit does not have in the configuration of the film which forms this invention infusion solution bag, and consists of said annular olefin system copolymer may be used, and the multilayer film which has the innermost layer which consists of said annular olefin system copolymer may be used. In the case of the latter, it is desirable to form layers other than an innermost layer rather than said annular olefin system copolymer, heat-resistant high resin, for example, propylene ethylene copolymer, and the infusion solution bag which was excellent in thermal resistance by this can be obtained.

[0058] The infusion solution bag of this invention can be manufactured by the bag manufacture approach usually performed, and can be formed for being alike in the configuration of the arbitration according to the purpose of use etc.,

and size. The approach of fabricating the monolayer or multilayer film which has an annular olefin system copolymer layer as the bag manufacture approach, for example, and manufacturing bags from this film, the approach of manufacturing bags by blow molding, etc. are employable. What is necessary is just to attach the stopper member obtained with polyethylene, injection molding of polypropylene, etc. with heat sealing, after heat sealing a film to superposition, heat sealing a perimeter in a predetermined configuration and manufacturing bags, when performing bag manufacture from a film.

[0059]

[Example] Next, although an example and the example of a comparison show this invention concretely, this invention is not limited to the following example. First, in advance of manufacture of a medical-application infusion solution bag, the annular olefin system copolymer of the example of the following reference was manufactured.

[0060] The example 1 (copolymerization of ethylene and 2-norbornene) of reference

Under nitrogen-gas-atmosphere mind, in the room temperature, 15l. of toluene, triisobutylaluminum (TIBA) 23 millimol, zirconium tetrachloride 110 micromole, and tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid anilinium 150 micromole were put into the 30l. autoclave at this sequence, and 2.3l. (considering as 2-norbornene 15 mols) of toluene solutions which contain 2-norbornene 70% of the weight continuously was added. The reaction was performed for 110 minutes, introducing ethylene continuously so that an ethylene partial pressure may become 7 kg/cm², after carrying out a temperature up to 90 degrees C. After reaction termination, the polymer solution was thrown in in the 15l. methanol, and the polymer was deposited. This polymer was separated, it dried and the annular olefin system copolymer (a1) was obtained. The yield of an annular olefin system copolymer (a1) was 3.89kg. Polymerization activity was 388 kg/gZr.

[0061] The physical properties of the obtained annular olefin system copolymer (a1) were as follows. The norbornene content calculated from the ratio of the sum of the peak based on 5 and the methylene of the 6th place of the peak based on the ethylene which appears near 30 ppm of 13 C-NMR, and norbornene, and the peak based on the methylene group of the 7th place of the norbornene which appears near 32.5 ppm was 9.2-mol %. The degree of crystallinity which asked for the limiting viscosity [eta] measured in the 135-degree C decalin with 0.99 dl/g and an X-ray diffraction method was 1.0%. When the piece of measurement with a width of 4mm, a die length [of 40mm], and a thickness of 0.1mm was measured on the programming-rate a part for /and the frequency of 3.5Hz of 3 degrees C and it glass transition temperature (Tg) Asked for it from the peak of the loss modulus at this time (E''), using a Vibron 11 made from Oriental ball DINGU-EA mold as a measuring device. Tg was 3 degrees C. When weight average molecular weight Mw, number average molecular weight Mn, and molecular weight distribution (Mw/Mn) were searched for by polyethylene conversion at 1, 2, 4-trichlorobenzene solvent, and 135 degrees C, using Waters ALC/GPC150C as a measuring device, Mw was 54,200 and Mn was 28,400 and Mw/Mn=1.91. When the melting point (Tm) was measured in -50 degrees C - 150 degrees C with 10-degree-C programming rate for /by DSC of 7 by PerkinElmer, Inc. series, Tm was 72 degrees C (broadcloth peak).

[0062] The example 2 (copolymerization of ethylene and 2-norbornene) of reference

Under nitrogen-gas-atmosphere mind, in the room temperature, 15l. of toluene, triisobutylaluminum (TIBA) 23 millimol, zirconium tetrachloride 38 micromole, and tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid anilinium 60 micromole were put into the 30l. autoclave at this sequence, and 2.4l. (considering as 2-norbornene 16 mols) of toluene solutions which contain 2-norbornene 70% of the weight continuously was added. The reaction was performed for 110 minutes, introducing ethylene continuously so that an ethylene partial pressure may become 8 kg/cm², after carrying out a temperature up to 80 degrees C. After reaction termination, the polymer solution was thrown in in the 15l. methanol, and the polymer was deposited. This polymer was separated, it dried and the annular olefin system copolymer (a2) was obtained. The yield of an annular olefin system copolymer (a2) was 2.93kg. Polymerization activity was 845 kg/gZr.

[0063] The physical properties of the annular olefin system copolymer (a2) for which it asked like the above were as follows. a. norbornene content — 7.7-mol % and limiting viscosity [eta] — for 0 degree C and Mw, 69,600 and Mn were [1.20 dl/g and degree of crystallinity / Tg / 1.94 and Tm of 35,900 and Mw/Mn] 72 degrees C (broadcloth peak) 1.0%.

[0064] Using the annular olefin system copolymers a1 and a2, high density polyethylene, and straight chain-like low density polyethylene which were obtained in the example of heat-resistant evaluation reference, the same resin was repeated 1 to 5 times, and carried out the PERETA rise with the resin temperature of 160 degrees C, with the extruder of 30mmphi, respectively, and the melt index (MI) of the pellet obtained at the time of each PERETA rise was measured. The retention [(MI in front of MI / PERETA rise after a PERETA rise) x100(%)] of MI in front of a PERETA rise and MI after the PERETA rise of the 1st henceforth is shown in Table 1. MI was measured according to JIS-7210 on 190-degree C conditions.

[0065]

[Table 1]

| | 樹脂 | "ヘレタライス"前の MI (g/10分) | "ヘレタライス"後のMI保持率 (%) | | |
|-----|----------|--------------------------|---------------------|------|------|
| | | | 1回目 | 3回目 | 5回目 |
| 実施例 | 1 a1 | 9.75 | 89.9 | 84.3 | 81.2 |
| | 2 a2 | 5.12 | 90.3 | 88.2 | 86.8 |
| 比較例 | 1 HDPE | 2.07 | 90.3 | 58.4 | 49.3 |
| | 2 L-LDPE | 4.90 | 93.5 | 70.0 | 52.4 |

[0066] Next, the example using the annular olefin system copolymer obtained in the above-mentioned example of reference is shown.

The film with a thickness of 140micro it is thin from the annular olefin system copolymer (a1 and a2) obtained in the example of example reference was fabricated. Next, superposition and a four way type were heat sealed for this film, and the 150mmx200mm bag was manufactured. Finally, the stopper member made from polypropylene was attached in this bag with heat sealing, and the medical-application infusion solution bag of this invention was obtained.

[Effect of the Invention] As explained above, even if it does not add a stabilizer, its thermal stability is high, and since the problem of the elution of an additive does not arise since resin excellent in heat-sealing nature, a melting fluidity, and acidity or alkalinity-proof is used, and the medical-application infusion solution bag of this invention has elasticity (recovery) nature, it does not have fear of bag tearing, either and is useful as a medical-application member.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-277154

(43)公開日 平成5年(1993)10月26日

(51)Int.Cl.⁵
A 61 J 1/10
A 61 L 31/00

識別記号 庁内整理番号
C 7180-4C

F I
A 61 J 1/00

技術表示箇所
331 A

審査請求 未請求 請求項の数1(全12頁)

(21)出願番号 特願平4-106132
(22)出願日 平成4年(1992)3月31日

(71)出願人 000183646
出光興産株式会社
東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(72)発明者 松本 淳一
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株
式会社内
(72)発明者 前澤 浩士
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株
式会社内
(74)代理人 弁理士 渡辺 喜平

(54)【発明の名称】 医療用輸液バッグ

(57)【要約】

【目的】 安定剤を添加しなくても熱安定性が高く、かつヒートシール性、流動性、耐液性に優れた樹脂からなる医療用輸液バッグを提供する。

【構成】 少なくとも最内層に α -オレフィン単位と環状オレフィン単位とを有しガラス転移温度(T_g)が70°C以下である環状オレフィン系共重合体層を設けたフィルムで医療用輸液バッグを形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 α -オレフィンに由来する繰り返し単位と環状オレフィンに由来する繰り返し単位とを有しガラス転移温度 (T_g) が70°C以下である環状オレフィン系共重合体で少なくとも内層を形成してなることを特徴とする医療用輸液バッグ。

【発明の詳細な説明】

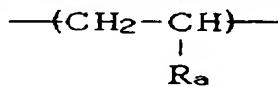
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、医療用輸液を充填して密封するために用いる輸液バッグに関し、さらに詳述すると、熱安定性、耐液性、ヒートシール性に優れた樹脂を用いた医療用輸液バッグに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、医療用輸液バッグとしては、比較的柔軟な軟質塩化ビニル樹脂やエチレン・酢酸ビニル共重合体樹脂からなるものが多用されている。これら輸液バッグは、点滴時に通気針が不要なクローズドシステムであるため、外気による汚染がないという利点を有するが、軟質塩化ビニル樹脂の輸液バッグは可塑剤や安定剤等の添加剤を含むため、その溶出を防止する必要があり、エチレン・酢酸ビニル共重合体樹脂の輸液バッグは耐熱性に劣るため、架橋する必要があるという問題を有していた。

【0003】これに対し、直鎖状低密度ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂を単層で用いたり、積層して用いたりすることにより、上記問題点を解決しようとする試みもなされている（特開昭61-135664号公報）。しかし、これらのポリオレフィン系樹脂、特にポリプロピレンは、医療分野で有効に使用するために酸化防止剤、耐熱安定剤等の添加剤を添加す^{＊30}



（式[X]中、 R^a は水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示す。）で表わされる繰り返し単位を与えるものが挙げられる。

【0008】上記一般式[X]で示される繰り返し単位において、 R^a は水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示している。ここで、炭素数1～20の炭化水素基として、具体的には、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブロピル基、イソブチル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-オクタ

* ることなく使用した場合、熱劣化が起り、流動性が低下するという問題があった。また、これらポリオレフィン系樹脂はヒートシール強度、ヒートシール温度等のヒートシール性の点でも十分に満足できるものではなかった。

【0004】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、安定剤を添加しなくても熱安定性が高く、かつヒートシール性、溶融流動性、耐液性、弾力性に優れた樹脂からなる医療用輸液バッグを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を行なった結果、特定のガラス転移温度 (T_g) を有する特定構造の環状オレフィン系共重合体を用いて医療用輸液バッグを形成した場合、上記要求を満足できることを知見し、本発明をなすに至った。

【0006】すなわち、本発明は、 α -オレフィンに由来する繰り返し単位と環状オレフィンに由来する繰り返し単位とを有しガラス転移温度 (T_g) が70°C以下である環状オレフィン系共重合体で少なくとも内層を形成してなることを特徴とする医療用輸液バッグを提供する。

【0007】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の医療用輸液バッグは、少なくとも内層を α -オレフィン単位と環状オレフィン単位とを有する環状オレフィン系共重合体で形成したものである。ここで、上記 α -オレフィンとしては、必ずしも限定されないが、例えば下記一般式[X]

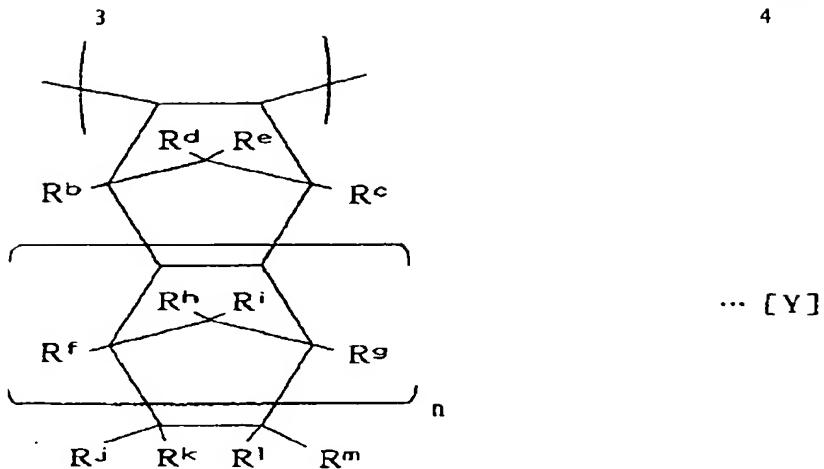
【化1】

… [X]

デシル基等を挙げることができる。また、一般式[X]で示される繰り返し単位を与える α -オレフィンの具体例としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ベンゼン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-エイコセン等を挙げることができる。

【0009】また、前記環状オレフィンとしては、必ずしも限定されないが、例えば下記一般式[Y]

【化2】



(式 [Y] 中、R^b～R^mはそれぞれ水素原子、炭素数1～20の炭化水素基又はハロゲン原子、酸素原子若しくは窒素原子を含む置換基を示し、nは0以上の整数を示す。R^j又はR^kとR^l又はR^mとは互いに環を形成してもよい。また、R^b～R^mはそれぞれ互いに同一でも異なっていてもよい。)で表わされる繰り返し単位を与えるものが挙げられる。

【0010】上記一般式 [Y] で表わされる繰り返し単位において、R^b～R^mは、それぞれ水素原子、炭素数1～20の炭化水素基又はハロゲン原子、酸素原子若しくは窒素原子を含む置換基を示している。ここで、炭素数1～20の炭化水素基として、具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基等の炭素数1～20のアルキル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基等の炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基等の炭素数1～20のアルキリデン基、ビニル基、アリル基等の炭素数2～20のアルケニル基等を挙げることができる。但し、R^b、R^c、R^f、R^gはアルキリデン基を除く。なお、R^b、R^c、R^f～R^mのいずれかがアルキリデン基の場合、それが結合している炭素原子は他の置換基を有さない。

【0011】また、ハロゲン原子を含む置換基として具体的には、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン基、クロロメチル基、プロモメチル基、クロロエチル基等の炭素数1～20のハロゲン置換アルキル基等を挙げることができる。酸素原子を含む置換基として具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基等の炭素数1～20のアルコキシ基、メトキカルボニル基、エトキカルボニル基等の炭素数1～20のアルコキカルボニル基等を挙げることができる。窒素原子を含む置換基として具体的には、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の炭素数1～20のアルキルアミノ基やシアノ基等を挙げることができる。

【0012】一般式 [Y] で示される繰り返し単位を与える環状オレフィンの具体例としては、例えば、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-ブロビルノルボルネン、5, 6-ジメチルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5, 5, 6-トリメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチリデン-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-フルオロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 5-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-シクロヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ジクロロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-イソブチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 2-ジヒドロジシクロベンタジエン、5-クロロノルボルネン、5, 5-ジクロロノルボルネン、5-フルオロノルボルネン、5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメチルノルボルネン、5-クロロメチルノルボルネン、5-メトキシノルボルネン、5, 6-ジカルボキシルノルボルネンアンハイドレー

ト、5-ジメチルアミノノルボルネン、5-シアノノルボルネン等を挙げることができる。これらの中では、ノルボルネン又はその誘導体が特に好ましい。

【0013】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、基本的には、上述したような α -オレフィンと環状オレフィンとを共重合してなるものであるが、本発明の目的を損なわない範囲で、これら必須の2成分の他に、必要に応じて他の共重合可能な不飽和単量体成分を用いていてもよい。このような任意に共重合されてもよい不飽和単量体として、具体的には、①前記した α -オレフィン成分のうち、先に使用されていないもの、②前記した環状オレフィン成分のうち、先に使用されていないもの、③ジシクロペニタジエン、ノルボルナジエン等の環状ジエン類、④ブタジエン、イソブレン、1, 5-ヘキサジエン等の鎖状ジエン類、⑤シクロペンテン、シクロヘプテン等の単環オレフィン類等が挙げられる。

【0014】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、 α -オレフィン単位の含有率 $[x]$ 及び環状オレフィン単位の含有率 $[y]$ が、 $[x]$ が80~99.9モル%に対し $[y]$ が20~0.1モル%、特に $[x]$ が82~99.5モル%に対し $[y]$ が18~0.5モル%、中でも $[x]$ が85~98モル%に対し $[y]$ が15~2モル%であることが好ましい。 α -オレフィン単位の含有率 $[x]$ が80モル%未満であると、共重合体のガラス転移温度(T_g)、引張弾性率が高くなり、輸液バッグの弾性回復性、耐衝撃性、弾力性などが不十分になることがある。一方、環状オレフィン単位の含有率 $[y]$ が0.1モル%未満であると、共重合体の結晶性が高くなり、透明性、弾性回復性等の環状オレフィン成分の導入効果が不十分になることがある。

【0015】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体としては、 α -オレフィン単位と環状オレフィン単位とが直鎖状に配列した実質上線状の共重合体であり、ゲル状架橋構造を有さないものであることが好ましい。ゲル状架橋構造を有さないことは、共重合体が135°Cのデカリン中に完全に溶解することによって確認できる。

【0016】また、本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、135°Cのデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~20d1/gであることが好ましい。極限粘度 $[\eta]$ が0.01d1/g未満であると強度が著しく低下することがあり、20d1/gを超えると成形性が著しく悪くなることがある。より好ましい極限粘度 $[\eta]$ は0.05~10d1/gである。

【0017】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体の分子量は特に制限されるものではないが、ゲルバーミエイションクロマトグラフィー(GPC)【ポリエチレン換算】によって測定した重量平均分子量 M_w が1,000~2,000,000、特に5,000~1,000,000、数平均分子量 M_n が500~1,000,000、特に2,000~800,000であり、分子

量分布(M_w/M_n)が1.3~4、特に1.4~3であることが好ましい。分子量分布(M_w/M_n)が4より大きくなると低分子量体の含有量が多くなり、輸液バッグのべたつきの原因となることがある。

【0018】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、ガラス転移温度(T_g)が70°C以下であることが必要である。このような共重合体を用いれば、特に、安定剤の添加が不要もしくは少なくて溶出のおそれがなく、熱的安定性、耐液性に優れた輸液バッグが得られる。より好ましいガラス転移温度(T_g)は-50~50°C、特に-30~30°Cである。この場合、本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、単量体の種類、組成を変更することによりガラス転移温度(T_g)を任意に制御することができ、目的とする用途、使用される温度等に応じてガラス転移温度(T_g)を任意に変えることができる。

【0019】また、本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、X線回折法により測定した結晶化度が0~40%であることが好ましい。結晶化度が40%を超えると、弾性回復性、透明性が低下することがある。より好ましい結晶化度は0~30%、特に0~25%である。

【0020】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、引張弾性率が3,000Kg/cm²未満であることが望ましい。引張弾性率が3,000Kg/cm²以上であると、輸液バッグの耐衝撃性が不十分になることがある。より好ましい引張弾性率は50~2,000Kg/cm²である。

【0021】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、弾性回復率が20%以上であることが好ましい。弾性回復率が20%未満であると、外力により輸液バッグの形状がくずれたり、部分的に厚みが薄くなり強度が低下することがある。より好ましい弾性回復率は30%以上、特に40%以上である。なお、弾性回復率は、オートグラフを用い、引張速度62mm/分で、巾6mm、クランプ間50mm(L_0)の測定片を150%伸ばして引張り、5分間そのままの状態を保った後、はね返させることなく急に収縮させ、1分後にクランプ間のシートの長さ(L_1)を測定し、下記式により求めた値である。

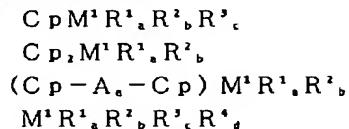
$$40 \text{ 弹性回復率} (\%) = [1 - ((L_1 - L_0) / L_0)] \times 100$$

【0022】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、DSC(昇温測定)によるプロードな融解ピークが90°C未満にあることが好ましい。DSC(昇温測定)によるシャープな融解ピークが90°C以上にあるような共重合体は、環状オレフィンと α -オレフィンとの共重合体の組成分布が広く、輸液バッグの弾性回復性が不十分になることがある。なお、DSC(昇温測定)によるプロードな融解ピークは、10~85°Cの範囲にあることがより好ましい。DSC(昇温測定)において、オレ

7
フィン系共重合体の融点(融解ピーク)はシャープにはみられず、特に低結晶化度のものにあっては、通常のポリエチレンの測定条件レベルではほとんどピークが出ない。また、本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、DSC(降温測定)による結晶化ピークにおいて、メインピークの高温側に比較的小さな1個以上のサブピークを有するものであることが好ましい。前述した熱的性質の特徴により、前記輸液バッグの物性を得ることができるとともに、成形温度範囲が広くなるなど、輸液バッグを安定して成形することができる。

【0023】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体としては、上述した範囲の物性を有するもののみからなる共重合体であってもよく、上記範囲外の物性を有する共重合体が一部含まれているものであってもよい。後者の場合には、全体の物性値が上記範囲に含まれていればよい。

【0024】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体の製造方法に限定はないが、下記化合物(A)及び(B)を主成分とする触媒又は下記化合物(A)、(B)及び(C)を主成分とする触媒を用いて α -オレフィンと環状オレフィンとの共重合を行なうことにより、効率的に製造することができる。*



【0027】【(I)～(IV)式中、 M^1 はTi、Zr又はHf原子を示し、 C_p はシクロペントジエニル基、置換シクロペントジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基等の環状不飽和炭化水素基又は鎖状不飽和炭化水素基を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれそれぞれ σ 結合性の配位子、キレート性の配位子、ルイス塩基等の配位子を示し、 σ 結合性の配位子としては、具体的に水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基、炭素数1～20のアシルオキシ基、アリル基、置換アリル基、けい素原子を含む置換基等を例示でき、またキレート性の配位子としてはアセチルアセトナート基、置換アセチルアセトナート基等を例示できる。Aは共有結合による架橋を示す。a、b、c及びdはそれぞれ0～4の整数、eは0～6の整数を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はその2以上が互いに結合して環を形成していてもよい。上記 C_p が置換基を有する場合には、当該置換基は炭素数1～20のアルキル基が好ましい。(II)式及び(III)式において、2つの C_p は同一のものであってもよく、互いに異なるものであってもよい。】

* (A) 遷移金属化合物

(B) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物

(C) 有機アルミニウム化合物

【0025】この場合、上記遷移金属化合物(A)としては、周期律表のIVB族、VB族、VIB族、VIIIB族、VIIB族に属する遷移金属を含む遷移金属化合物を使用することができる。上記遷移金属として、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、クロム、マンガン、ニッケル、パラジウム、白金等が好ましく、中でもジルコニウム、ハフニウム、チタン、ニッケル、パラジウムが好ましい。

【0026】このような遷移金属化合物(A)としては、種々のものが挙げられるが、特にIVB族、VIII族の遷移金属を含む化合物、中でも周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属、すなわちチタニウム(Ti)、ジルコニウム(Zr)又はハフニウム(Hf)を含有する化合物を好適に使用することができ、特に下記一般式(I)、(II)又は(III)で示されるシクロペントジエニル化合物又はこれらの誘導体あるいは下記一般式(IV)で示される化合物又はこれらの誘導体が好適である。

… (I)

… (II)

… (III)

… (IV)

【0028】上記(I)～(III)式における置換シクロペントジエニル基としては、例えば、メチルシクロペントジエニル基、エチルシクロペントジエニル基、イソブロピルシクロペントジエニル基、1,2-ジメチルシクロペントジエニル基、テトラメチルシクロペントジエニル基、1,3-ジメチルシクロペントジエニル基、1,2,4-トリメチルシクロペントジエニル基、ベンタメチルシクロペントジエニル基、トリメチルシリルシクロペントジエニル基等が挙げられる。また、上記(I)～(IV)式における R^1 ～ R^4 の具体例としては、例えば、ハロゲン原子としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子；炭素数1～20のアルキル基としてメチル基、エチル基、n-ブロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基；炭素数1～20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、プロボキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基；炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基；炭素数1～20のアシルオキシ基としてヘプタデシルカルボニルオキシ基；けい素原子を含む置換基としてトリメチルシリル基、(トリメチルシリル)メチル基；ルイス塩基としてジメチルエーテル、

40 ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル

50 ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル

類、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、エチルベンゾエート等のエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N、N-ジメチルアミン、ビリジン、2、2'-ビビリジン、フェナントロリン等のアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類；鎖状不飽和炭化水素としてエチレン、ブタジエン、1-ペンテン、イソブレン、ベンタジエン、1-ヘキセン及びこれらの誘導体；環状不飽和炭化水素としてベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタジエン、シクロオクタトリエン、シクロオクタテトラエン及びこれらの誘導体等が挙げられる。また、上記(III)式におけるAの共有結合による架橋としては、例えばメチレン架橋、ジメチルメチレン架橋、エチレン架橋、1、1'-シクロヘキシレン架橋、ジメチルシリレン架橋、ジメチルゲルミレン架橋、ジメチルスタニレン架橋等が挙げられる。

【0029】このような化合物として、例えば下記のもとの及びこれら化合物のジルコニウムをチタニウム又はハフニウムで置換した化合物が挙げられる。

(I) 式の化合物

(ベンタメチルシクロベンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(ベンタメチルシクロベンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(ベンタメチルシクロベンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(ベンタメチルシリレンビス(シクロベンタジエニル))トリクロロジルコニウム、(ベンタメチルシリレンビス(シクロベンタジエニル))トリメチルシリレンビス(シクロベンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(シクロベンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(シクロベンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(シクロベンタジエニル)トリメチルシリレンビス(シクロベンタジエニル)ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、(メチルシクロベンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(メチルシクロベンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(メチルシクロベンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(メチルシクロベンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(メチルシクロベンタジエニル)トリメチルシリルシクロベンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(テトラメチルシクロベンタジエニル)トリクロロジルコニウム、

(II) 式の化合物

ビス(シクロベンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロベンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロベンタジエニル)ジエチルジルコニウム、ビス(シクロベンタジエニル)ジベンジルジルコニ

ウム、ビス(シクロベンタジエニル)ジメトキシジルコニウム、ビス(シクロベンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(シクロベンタジエニル)ジヒドリドジルコニウム、ビス(シクロベンタジエニル)モノクロロモノヒドリドジルコニウム、ビス(メチルシクロベンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(メチルシクロベンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(メチルシリクロベンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(ベンタメチルシリレンビス(シクロベンタジエニル))クロロメチルジルコニウム、ビス(ベンタメチルシリレンビス(シクロベンタジエニル))ヒドリドメチルジルコニウム、(シクロベンタジエニル)(ベンタメチルシリレンビス(シクロベンタジエニル))ジクロロジルコニウム、

【0031】(III)式の化合物

エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジクロロジルコニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロベンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロベンタジエニル)ジクロロジルコニウム、イソプロピリデン(シクロベンタジエニル)(9-フルオレニル)ジメチルジルコニウム、イソプロピリデン(シクロベンタジエニル)(9-フルオレニル)ジクロロジルコニウム、[フェニル(メチル)メチレン](9-フルオレニル)(シクロベンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジフェニルメチレン(シクロベンタジエニル)(9-フルオレニル)ジメチルジルコニウム、エチレン(9-フルオレニル)(シクロベンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロベンチリデン(9-フルオレニル)(シクロベンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロブチリデン(9-フルオレニル)(シクロベンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレン(9-フルオレニル)(シクロベンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(2,3,5-トリメチルシクロベンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス(2,3,5-トリメチルシリレンビス(2,3,5-トリメチルシクロベンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンスビス(インデニル)ジクロロジルコニウム

【0032】上記一般式(I)、(II)、(III)で示されるシクロベンタジエニル化合物以外の化合物の例としては、前記(IV)式の化合物が挙げられ、例えば下記化合物あるいはこれらのジルコニウムをハフニウム、チタニウムに置き換えた化合物等のアルキル基、アルコキシ基及びハロゲン原子の1種又は2種以上を持つジルコニ

ウム化合物、ハフニウム化合物、チタニウム化合物が挙げられる。テトラメチルジルコニウム、テトラベンジルジルコニウム、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラブロキシジルコニウム、テトラクロロジルコニウム、テトラプロモジルコニウム、ブロキシトリクロロジルコニウム、ジブロキシジクロロジルコニウム、ビス(2,5-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)ジメチルジルコニウム、ビス(2,5-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)ジクロロジルコニウム、ジルコニウムビス(アセチルアセトナート)。

【0033】また、VB～VIII族の遷移金属を含む遷移金属化合物としては、特に制限はなく、クロム化合物の具体例として、例えば、テトラメチルクロム、テトラ(タープトキシ)クロム、ビス(シクロヘンタジエニル)クロム、ヒドリドトリカルボニル(シクロヘンタジエニル)クロム、ヘキサカルボニル(シクロヘンタジエニル)クロム、ビス(ベンゼン)クロム、トリカルボニルトリス(ホスホン酸トリフェニル)クロム、トリス(アリル)クロム、トリフェニルトリス(テトラヒドロフラン)クロム、クロムトリス(アセチルアセトナート)等が挙げられる。

【0034】マンガン化合物の具体例としては、例えば、トリカルボニル（シクロヘンタジエニル）マンガン、ペンタカルボニルメチルマンガン、ビス（シクロヘンタジエニル）マンガン、マンガンビス（アセチルアセトナート）等が挙げられる。

【0035】ニッケル化合物の具体例としては、例えば、ジカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、ジブロモビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、二窒素ビス(ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ニッケル)、クロロヒドリドビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ニッケル、クロロ(フェニル)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、ジメチルビス(トリメチルホスフィン)ニッケル、ジエチル(2,2'-二ビリジル)ニッケル、ビス(アリル)ニッケル*

(但し、 L^2 は M^3 、 $R^9 R^9 M^6$ 、 R^{10} 、C 又は $R^{11} M^6$ である)

【0038】[(v), (vi) 式中, L^1 はルイス塩基, M^3 及び M^6 はそれぞれ周期律表のVB族, VIIB族, VIIIB族, VIIIB族, IIB族, IIIB族, IIIA族, IVA族及びVA族から選ばれる元素, 好ましくは, IIIA族, IVA族及びVA族から選ばれる元素, M^3 及び M^6 はそれぞれ周期律表のIIIB族, IVB族, VB族, VIIB族, VIIIB族, VIIIB族, IIA族, IIB族, IIA族, IIIB族及びVIIIA族から選ばれる元素, $Z^1 \sim Z^6$ はそれぞれ水素原子, シアルキルアミノ基, 炭素数1~20のアルコキシ基, 炭素数6~20のアリールオキシ基, 炭素数1~20のアルキル基, 炭素数6~20のアリール基, アルキルアリール

* ル、ビス(シクロペニタジエニル)ニッケル、ビス(メチルシクロペニタジエニル)ニッケル、ビス(ペニタメチルシクロペニタジエニル)ニッケル、アリル(シクロペニタジエニル)ニッケル、(シクロペニタジエニル)(シクロオクタジエン)ニッケルテトラフルオロ硼酸塩、ビス(シクロオクタジエン)ニッケル、ニッケルビスマセチルアセトナート、アリルニッケルクロライド、テトラキス(トリフェニルfosfin)ニッケル、塩化ニッケル、

10 $(C_6H_5)_2Ni\{OC(C_6H_5)_2\}CH=P(C_6H_5)_2\}\{P(C_6H_5)_2\},$
 $(C_6H_5)_2Ni\{OC(C_6H_5)_2\}C(SO_3Na)=P(C_6H_5)_2\}\{P(C_6H_5)_2\}$
 等が挙げられる。

【036】バラジウム化合物の具体例としては、例えば、ジクロロビス(ベンゾニトリル)バラジウム、カルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)バラジウム、ジクロロビス(トリエチルホスフィン)バラジウム、ビス(イソシアニ化チーピチル)バラジウム、バラジウムビス(アセチルアセトナート)、ジクロロ(テトラフェニルシクロブタジエン)バラジウム、ジクロロ(1, 5-シクロオクタジエン)バラジウム、アリル(シクロヘンタジエニル)バラジウム、ビス(アリル)バラジウム、アリル(1, 5-シクロオクタジエン)バラジウムテトラフルオロ硼酸塩、(アセチルアセトナート)(1, 5-シクロオクタジエン)バラジウムテトラフルオロ硼酸塩、テトラキス(アセトニトリル)バラジウムニテトラフルオロ硼酸塩等が挙げられる。

【0037】次に、化合物(B)としては、遷移金属化合物(A)と反応してイオン性の錯体を形成する化合物であればいずれのものでも使用できるが、カチオンと複

30 数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物、特にカチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる配位錯化合物を好適に使用することができる。このようなカチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物としては、下記式 (V) あるいは (VI) で示される化合物を好適に使用することができる。

基、アリールアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1～20のアシルオキシ基、有機40 メタロイド基又はハロゲン原子を示し、 Z^1 ～ Z^m はその2以上が互いに結合して環を形成していてもよい。R⁷は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、R⁸及びR⁹はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、R¹⁰は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。R¹¹はテトラフェニルボルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示す。mはM³、M⁵⁰の原子価で1～7の整数、nは2～8の整数、kは

$[L^1 - R']$, $[L^2]$ のイオン価数で 1 ~ 7 の整数、 p は 1 以上の整数、 $q = (p \times k) / (n - m)$ である。]

【0039】上記ルイス塩基の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、メチルジフェニルアミン、ビリジン、p-ブロモ-N, N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N, N-ジメチルアニリン等のアミン類、トリエチルfosfin、トリフェニルfosfin、ジフェニルfosfin 等のfosfin類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジエチルチオエーテル、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、エチルベンゾート等のエステル類等が挙げられる。M³ 及び M⁴ の具体例としては B, A1, Si, P, As, Sb 等、好ましくは B 又は P, M⁵ の具体例としては Li, Na, Ag, Cu, Br, I, I₂ 等、M⁶ の具体例としては Mn, Fe, Co, Ni, Zn 等が挙げられる。

【0040】Z¹ ~ Z⁶ の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基；炭素数 1 ~ 20 のアルコシキ基としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基；炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基としてフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基；炭素数 1 ~ 20 のアルキル基としてメチル基、エチル基、n-ブロビル基, isop-ブロビル基, n-ブチル基, n-オクチル基, 2-エチルヘキシル基；炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、p-トリル基、ベンジル基、4-ターシャリーブチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基, 3, 5-ジメチルフェニル基, 2, 4-ジメチルフェニル基, 2, 3-ジメチルフェニル基；炭素数 1 ~ 20 のハロゲン置換炭化水素基として p-フルオロフェニル基, 3, 5-ジフルオロフェニル基, ベンタクロロフェニル基, 3, 4, 5-トリフルオロフェニル基, ベンタフルオロフェニル基, 3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基；ハロゲン原子として F, Cl, Br, I；有機メタロイド基として五メチルアンチモン基；トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素基が挙げられる。R⁷, R¹⁰ の具体例としては、先に挙げたものと同様なものが挙げられる。R⁸ 及び R⁹ の置換シクロベンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロベンタジエニル基、ブチルシクロベンタジエニル基、ベンタメチルシクロベンタジエニル基等のアルキル基で置換されたものが挙げられる。ここで、アルキル基は通常炭素数が 1 ~ 6 であり、置換されたアルキル基の数は 1 ~ 5 の整数で選ぶことができる。(v), (v

I) 式の化合物の中では、M¹, M⁴ が硼素であるものが好ましい。

【0041】(v), (vi) 式の化合物の中で、具体的には、下記のものを特に好適に使用できる。

(v) 式の化合物

テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチルトリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルトリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチルトリフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチルビリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルビリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノビリジニウム)、テトラフェニル硼酸トリメチルスルホニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルジメチルスルホニウム、

【0042】テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸テトラブチルアンモニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸(テトラエチルアンモニウム)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸(メチルトリ(n-ブチル)アンモニウム)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸(ベンジルトリ(n-ブチル)アンモニウム)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸メチルトリフェニルアンモニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸アリニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸メチルアリニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルトリフェニルアンモニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸メチルトリフェニルアリニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルアリニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸ジメチル(m-ニトロアリニウム)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸ジメチル(p-ブロモアリニウム)、

【0043】テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸ビリジニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノビリジニウム)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸(N-メチルビリジニウム)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸(2-ベンジルビリジニウム)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸(2-シアノ-N-メチルビリジニウム)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸(p

50

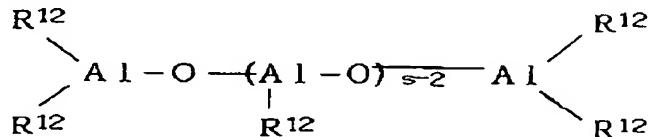
ーシアノ-N-メチルビリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノ-N-ベンジルビリジニウム)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルスルホニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸ベンジルジメチルスルホニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸テトラフェニルホスホニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルホスホニウム、テトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、ヘキサフルオロ砒素酸トリエチルアンモニウム。

【0044】(VI)式の化合物

テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸(テトラフェニルボルフィリンマンガン)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸(1,1'-ジメチルフェロセニウム)、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)硼酸アセチルフェロセニウム²⁰

R¹², A1Q_{3-r},

(R¹²は炭素数1~20、好ましくは1~12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基等の炭化水素基、Qは水素原子、炭素数1~20のアルコキシ基又はハロゲン原子を示す。rは1≤r≤3の範囲のものである。)式(VII)の化合物として、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。



…(VII)

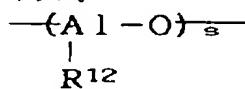
※アルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

【0047】

【化3】

…(VIII)

(R¹²は式(VII)と同じものを示す。sは重合度を示し、通常3~50、好ましくは7~40である。)で示される鎖状アルミニノキサン。



★【0048】

【化4】

…(IX)

(R¹²は式(VII)と同じものを示す。また、sは重合度を示し、好ましい繰り返し単位数は3~50、好ましくは7~40である。)で示される繰り返し単位を有する環状アルキルアルミニノキサン。(VII)~(IX)式の化合物の中で、好ましいのは炭素数3以上のアルキル基、なかでも分岐アルキル基を少なくとも1個以上有するアルキル基含有アルミニウム化合物又はアルミニノキサンである。特に好ましいのは、トリイソブチルアルミニウム又は重合度7以上のアルミニノキサンである。このトリイソブチルアルミニウム又は重合度7以上のアルミニ

キサンあるいはこれらの混合物を用いた場合には、高い活性を得ることができる。また、(VIII)~(IX)式で示されるアルミニノキサンを水等の活性水素を持つ化合物で変性した通常の溶剤に不溶の変性アルミニノキサンも好適に使用される。

【0049】前記アルミニノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水等の縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段に特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触

させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩等に含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトライアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法等がある。

【0050】本発明オレフィン系共重合体の製造に用いる触媒は、上記(A)及び(B)成分あるいは(A)、(B)及び(C)成分を主成分とするものである。この場合、(A)成分と(B)成分との使用条件は限定されないが、(A)成分:(B)成分の比(モル比)を1:0.01~1:100、特に1:0.5~1:10、中でも1:1~1:5とすることが好ましい。また、使用温度は-100~250°Cの範囲とすることが好ましく、圧力、時間は任意に設定することができる。

【0051】また、(C)成分の使用量は、(A)成分1モルに対し通常0~2,000モル、好ましくは5~1,000モル、特に好ましくは10~500モルである。(C)成分を用いると重合活性の向上を図ることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が重合体中に多量に残存し好ましくない。

【0052】触媒成分の使用態様には制限はなく、例えば(A)成分、(B)成分を予め接触させ、あるいはさらに接触生成物を分離、洗浄して使用してもよく、重合系内で接触させて使用してもよい。また、(C)成分は、予め(A)成分、(B)成分あるいは(A)成分と(B)成分との接触生成物と接触させて用いてもよい。接触は、あらかじめ接触させてもよく、重合系内で接触させてもよい。さらに、触媒成分は、モノマー、重合溶媒に予め加えたり、重合系内に加えることもできる。なお、触媒成分は、必要により無機あるいは有機の担体に担持して用いることもできる。

【0053】反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー/上記(A)成分(モル比)あるいは原料モノマー/上記(B)成分(モル比)が1~10³、特に100~10⁷となることが好ましい。

【0054】重合方法としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、気相重合等のいずれの方法を用いてもよい。また、バッチ法でも連続法でもよい。重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素等を用いることができる。これらの溶媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上のものを組合せてもよい。また、α-オレフィン等のモノマーを溶媒として用いてもよい。

【0055】重合条件に関し、重合温度は-100~250°C、特に-50~200°Cとすることが好ましい。

重合時間は通常1分~10時間、反応圧力は常圧~100Kg/cm²G、好ましくは常圧~50Kg/cm²Gである。共重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の使用量や重合温度の選択、さらには水素存在下での重合反応によることができる。

【0056】本発明の輸液バッグは、少なくとも最内層を耐薬品性、熱安定性等に優れた前記環状オレフィン系共重合体層で形成したフィルムからなる。この場合、上記環状オレフィン系共重合体層は、①α-オレフィンと環状オレフィンとからなるα-オレフィン・環状オレフィン共重合体あるいはこれと環状ジエンとの混合物、②環状ジエン等のジエン類を共重合したα-オレフィン・環状オレフィン・ジエン共重合体、③上記①と②の熱架橋、放射線架橋等による架橋物などで形成することができる。③の架橋物を用いた場合には、環状オレフィン系共重合体層の耐熱性が向上する。③の架橋物の架橋に用いる架橋剤としては、通常用いられる有機過酸化物、ジアゾ化合物等が挙げられる。具体的には、ベンゾイルバーオキシド、ジクミルバーオキシド、ジ-tert-ブチルバーオキシド、tert-ブチルクミルバーオキシド、tert-ブチルハイドロバーオキシド、クメンハイドロバーオキシド、アゾビスイソブチロニトリルなどである。架橋剤の使用量は、共重合体に対して0.01重量%以上、好ましくは0.03~1重量%である。

【0057】また、本発明輸液バッグを形成するフィルムの構成に制限はなく、前記環状オレフィン系共重合体からなる単層フィルムを用いてもよく、前記環状オレフィン系共重合体からなる最内層を有する多層フィルムを用いてもよい。後者の場合、最内層以外の層を前記環状オレフィン系共重合体よりも耐熱性の高い樹脂、例えばプロピレン・エチレン共重合体で形成することができる。耐熱性に優れた輸液バッグを得ることができる。

【0058】本発明の輸液バッグは、通常行なわれている製袋方法により製造することができ、また使用目的等に応じた任意の形状、大きさに形成することができる。製袋方法としては、例えば、環状オレフィン系共重合体層を有する単層又は多層フィルムを成形してこのフィルムから製袋する方法、ブロー成形で製袋する方法などを採用することができる。フィルムから製袋を行なう場合、フィルムを重ね合わせ、周囲を所定形状にヒートシールして製袋した後、ポリエチレンやポリプロピレンの射出成形等で得られた口栓部材をヒートシールにより取り付ければよい。

【0059】

【実施例】次に、実施例及び比較例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。まず、医療用輸液バッグの製造に先立ち、下記参考例の環状オレフィン系共重合体を製造した。

50 【0060】参考例1 (エチレンと2-ノルボルネンと

の共重合)

窒素雰囲気下、室温において、30リットルのオートクレーブにトルエン15リットル、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)23ミリモル、四塩化ジルコニウム110マイクロモル、テトラ(ベンタフルオロフェニル)硝酸アニリニウム150マイクロモルをこの順番に入れ、続いて2-ノルボルネンを70重量%含有するトルエン溶液2.3リットル(2-ノルボルネンとして1.5モル)を加えた。90°Cに昇温した後、エチレン分圧が7Kg/cm²になるように連続的にエチレンを導入しつつ、110分間反応を行なった。反応終了後、ポリマー溶液を15リットルのメタノール中に投入してポリマーを析出させた。このポリマーを濾取して乾燥し、環状オレフィン系共重合体(a1)を得た。環状オレフィン系共重合体(a1)の収量は3.89Kgであった。重合活性は388Kg/g Zrであった。

【0061】得られた環状オレフィン系共重合体(a1)の物性は下記の通りであった。¹³C-NMRの30ppm付近に現れるエチレンに基づくピークとノルボルネンの5及び6位のメチレンに基づくピークの和と32.5ppm付近に現れるノルボルネンの7位のメチレンに基づくピークとの比から求めたノルボルネン含量は9.2モル%であった。135°Cのデカリニン中で測定した極限粘度[η]は0.99dL/g、X線回折法により求めた結晶化度は1.0%であった。測定装置として東洋ボールディング社製バイブロン11-EA型を用い、巾4mm、長さ40mm、厚さ0.1mmの測定片を昇温速度3°C/分、周波数3.5Hzで測定し、この時の損失弾性率(E")のピークからガラス転移温度(Tg)を求めたところ、Tgは3°Cであった。測定装置としてウォーターズ社製ALC/GPC150Cを用い、1.2.4-トリクロルベンゼン溶媒、135°Cで、ポリエチレン換算で重量平均分子量Mw、数平均分子量Mn、分子量分布(Mw/Mn)を求めたところ、Mwは54,200、Mnは28,400、Mw/Mn=1.91であった。パーキンエルマー社製7シリーズのDSCによって10°C/分の昇温速度で、-50°C~150°Cの範囲で融点(Tm)を測定したところ、Tm

は72°C(プロードなピーク)であった。

【0062】参考例2(エチレンと2-ノルボルネンとの共重合)

窒素雰囲気下、室温において、30リットルのオートクレーブにトルエン15リットル、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)23ミリモル、四塩化ジルコニウム38マイクロモル、テトラ(ベンタフルオロフェニル)硝酸アニリニウム60マイクロモルをこの順番に入れ、続いて2-ノルボルネンを70重量%含有するトルエン溶液2.4リットル(2-ノルボルネンとして1.6モル)を加えた。80°Cに昇温した後、エチレン分圧が8Kg/cm²になるように連続的にエチレンを導入しつつ、110分間反応を行なった。反応終了後、ポリマー溶液を15リットルのメタノール中に投入してポリマーを析出させた。このポリマーを濾取して乾燥し、環状オレフィン系共重合体(a2)を得た。環状オレフィン系共重合体(a2)の収量は2.93Kgであった。重合活性は845Kg/g Zrであった。

【0063】上記と同様にして求めた環状オレフィン系共重合体(a2)の物性は下記の通りであった。ノルボルネン含量は7.7モル%、極限粘度[η]は1.20dL/g、結晶化度は1.0%、Tgは0°C、Mwは69,600、Mnは35,900、Mw/Mnは1.94、Tmは72°C(プロードなピーク)であった。

【0064】耐熱性評価

参考例で得られた環状オレフィン系共重合体a1及びa2、高密度ポリエチレン及び直鎖状低密度ポリエチレンを用い、30mmφの押出機で樹脂温度160°Cにて同一樹脂をそれぞれ1~5回繰り返してペレタライズし、各ペレタライズ時に得られたペレットのメルトイインデックス(MI)を測定した。ペレタライズ前のMI及び1回目以降のペレタライズ後におけるMIの保持率[(ペレタライズ後のMI/ペレタライズ前のMI)×100(%)]を表1に示す。MIは、190°Cの条件でJIS-7210に従って測定した。

【0065】

【表1】

| | | 樹脂 | ペレタイン前 MI (g/10分) | ペレタイン後 MI 保持率 (%) | | |
|-----|---|--------|----------------------|-------------------|------|------|
| | | | | 1回目 | 3回目 | 5回目 |
| 実施例 | 1 | a 1 | 9.75 | 89.9 | 84.3 | 81.2 |
| | 2 | a 2 | 5.12 | 90.3 | 88.2 | 86.8 |
| 比較例 | 1 | HDPE | 2.07 | 90.3 | 58.4 | 49.3 |
| | 2 | L-LDPE | 4.90 | 93.5 | 70.0 | 52.4 |

【0066】次に、上記参考例で得られた環状オレフィン系共重合体を用いた実施例を示す。

実施例

参考例で得られた環状オレフィン系共重合体 (a 1 及び a 2) からなる厚み 140 μ のフィルムを成形した。次に、このフィルムを重ね合せ、四方をヒートシールして 150 mm × 200 mm の袋を製袋した。最後に、この袋にポリプロピレン製の口栓部材をヒートシールにより

取り付け、本発明の医療用輸液バッグを得た。

【発明の効果】以上説明したように、本発明の医療用輸液バッグは、安定剤を添加しなくても熱安定性が高く、かつヒートシール性、溶融流動性、耐液性に優れた樹脂を用いているため、添加剤の溶出といった問題が生じることなく、また、弾性(回復)性を有しているため、破袋のおそれもなく、医療用部材として有用なものである。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning these documents will not correct the image
problems checked, please do not report these problems to
the IFW Image Problem Mailbox.**